

УДК 543.08:669.785:389.6

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ В МЕТАЛЛАХ

А.А.Бальчугов, С.Б.Шубина, М.Е.Трофимова, Т.А.Крылова
ГНЦ РФ ОАО "Уральский институт металлов" (УИМ)
620219, Екатеринбург, Гагарина, 14
uim@ural.ru

С учетом физико-химических свойств анализируемых объектов предложена схема общей структуры системы стандартных образцов, включающая ряд подсистем. Определены первоочередные задачи и начата их реализация. Впервые аттестован ГСО меди для определения кислорода; выполнено исследование и аттестационный анализ материала ГСО бескислородной меди. Показано, что действующая подсистема сталей и сплавов на железной основе нуждается в пополнении и развитии ОАО "УИМ".

Бальчугов Андрей Александрович – заведующий лабораторией аналитического контроля ГНЦ РФ ОАО "Уральский институт металлов".

Область научных интересов: химический анализ материалов металлургического производства.

Автор 21 печатной работы, 3-х авторских свидетельств.

Шубина Софья Борисовна - ведущий научный сотрудник ГНЦ РФ ОАО "УИМ", кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: спектральный анализ, определение газов в металлах, метрологические проблемы аналитического контроля, разработка стандартных образцов

Автор 166 печатных работ.

Трофимова Мария Евгеньевна – заведующая группой ГНЦ РФ ОАО "Уральский институт металлов".

Область научных интересов: определение газов в металлах, разработка стандартных образцов.

Автор 32 печатных работ.

Крылова Татьяна Анатольевна – инженер ГНЦ РФ ОАО "Уральский институт металлов".

Область научных интересов: определение газов в металлах, разработка стандартных образцов.

Автор 7 печатных работ.

ГНЦ РФ ОАО "УИМ", являясь в настоящее время институтом, область аккредитации которого в части аналитического контроля включает весьма широкий круг металлов, поставил перед собой задачу последовательного решения метрологических вопросов определения газов в металлах на основе системного подхода к проблеме в целом.

Физико-химические свойства металлов и сплавов, а следовательно, и технические характеристики изделий из них, зависят от содержания газов (кислорода, водорода, азота); вредное влияние газообразующих примесей испытывают практически все металлы периодической системы: железо (стали и сплавы), никель, медь, титан, алюминий, переходные, тугоплавкие, редкие и редкоземельные металлы, сплавы этих металлов, ядерные и сверхпроводящие материалы и др.

Газы, как правило, ухудшают механические, электротехнические, электромагнитные, теплотехнические и другие эксплуатационные свойства металлов и сплавов. Исключение представляют случаи, когда азот является "легирующим" элементом в специальных сталях и сплавах.

Благодаря большому объему исследований по изучению влияния газов на свойства металлов установлены корреляционные связи, позволившие сформулировать нормы содержания газов, внесенные в соответствующую нормативно-техническую документацию разных уровней: госу-

дарственные и отраслевые стандарты, технические условия, технологические инструкции и т.п.

Современная аппаратура фирм LECO, ELTRA, отечественного предприятия "Метавак" и др., использующая метод восстановительного плавления – основного промышленного метода определения газов в настоящее время - обладает необходимыми характеристиками для обнаружения и определения газов.

Государственные стандарты на методы опре-

деления газов в разных металлах и сплавах действуют, содержат методики и требования к точности анализа и, в принципе, позволяют выполнять анализ.

Наиболее слабо развит в России (и СНГ) основополагающий раздел метрологического обеспечения – разработка Государственных стандартных образцов для контроля точности анализа и градуировки приборов (ГСО) при определении газов в металлах (табл. 1).

Таблица 1

ГСО для контроля содержания газов в металлах, действующие в России

Разработчик	Материал ГСО	Аттестованные содержания массовой доли %	Дополнительные сведения
ОАО "Уральский институт металлов" ("УИМ")	Черные металлы (стали, сплавы)	Кислород 0,0014 - 0,029 0,050 - 0,172	Компактный металл, 9 типов Порошки, 2 типа
		Азот 0,0033 - 0,051 0,0036 - 0,077	Компактный металл, 11 типов Порошки, 2 типа
		Водород 0,00032	Компактный металл, 1 тип
	Медь	Кислород 0,027	Компактный металл, 1 тип
ЗАО "Институт стандартных образцов" ("ИСО")	Стали, сплавы*	Азот 0,0036 - 0,27 0,006 - 0,021	Стружка, 17 типов Компактный металл, 5 типов (для спектрального анализа)
	Ферросплавы	Азот 0,025-7,5	Порошки, 6 типов
	Хром	0,0026	Порошок, 1 тип
ОАО "Всероссийский институт легких сплавов" ("ВИЛС")	Алюминий, сплавы алюминия	Водород $(0,15 - 0,77) \cdot 10^{-4}$	Компактный металл, 6 типов
	Титан	Кислород 0,97	Компактный металл, (проволока), 1 тип
		Водород 0,0023	

*ГСО ЗАО "ИСО" в виде измельченного металла предназначены, в основном, для химического анализа.

Информация, приведенная в табл. 1, показывает, что необходимый ассортимент ГСО для определения газов в металлах и сплавах в России отсутствует [1]. Метрологическое обеспечение этого вида анализа реализовано в достаточной степени лишь для сплавов на основе железа (ОАО "УИМ"), для определения водорода в алюминии (ОАО "ВИЛС") и определения азота в ферросплавах (ЗАО "ИСО").

До 2001 года в России вообще отсутствовали ГСО для определения содержания кислорода в меди, которое подлежит обязательному контролю (ГОСТ 859 – 2001 Медь. Марки). Аттестованный ОАО "УИМ" в 2001 г. ГСО МГ-1 обеспечивает лишь один аналитический интервал массовых долей кислорода в меди (0,01 - 0,04 %) [2], регламентируемый диапазон существенно шире.

При отсутствии ГСО испытываемых материалов

контроль точности обычно ведется по ГСО сталей, что не всегда корректно [2], или не проводится совсем, что недопустимо.

Зарубежные СО имеются, однако они дороги, должны быть признаны Госстандартом России (ГОСТ 8.315), и их приобретение экономически не выгодно.

Вследствие изложенного выше разработка принципиальной структуры системы ГСО и ее дальнейшая практическая реализация являются основными направлениями в проблеме метрологического обеспечения контроля содержания газов (кислорода, водорода, азота) в металлах и сплавах. Следует учитывать, что особенно актуальностью современного метрологического обеспечения, в связи с развитием межгосударственных отношений, является задача обеспечения единства измерений не только в России и странах СНГ, но и в мире.

Необходимо на основе системного подхода [3, 4] с учетом накопленного опыта по аттестации ГСО и современных требований к качеству металла и точности анализа газов в металлах разработать структуру системы с учетом физико-химических свойств металлов и методических особенностей анализа конкретных групп металлов при минимуме типов и максимуме метрологических функций.

На наш взгляд, целесообразно разрабатывать структуру системы СО, опираясь на, как указывалось, наиболее распространенный в мире и в России метод анализа: восстановительное плавление в среде углерода (индивидуальный тигель) с применением инертного газа – носителя и импульсного нагрева до температуры 1800 - 3000 °С [5].

В противном случае система СО будет неоправданно усложняться.

Основные факторы, определяющие методику (условия) анализа:

- температура плавления и кипения, упругость паров металла, его оксидов и нитридов;
- сродство к кислороду и азоту (прочность оксидов и нитридов; диссоциация гидридов не вызывает серьезных проблем);
- склонность к карбидообразованию, скорость карбидообразования;
- растворимость углерода в расплаве металла;
- сорбционная (по отношению к газам) активность металла;
- адсорбция газов поверхностью металла (определяет порядок подготовки пробы к анализу).

С учетом перечисленных выше физико-химических свойств металлов разработаны и стандартизованы методики анализа. В стране действует около двадцати пяти Государственных стандартов, регламентирующих определение газов в разных металлах и сплавах. Изучение этих стандартов показало, что различных методик анализа может быть существенно меньше, если базироваться на применении метода восстановительного плавления в потоке инертного газа. С учетом возможностей метода и основных факторов, влияющих на условия анализа, оптимальной представляется структура системы СО, включающая следующие подсистемы (локальные системы):

- стали и сплавы на основе железа;
- титан и его сплавы;
- медь, сплавы на медной основе;
- никель, кобальт, сплавы на их основе;
- алюминий и его сплавы;
- тугоплавкие металлы (W, Ta, Mo, Nb);

- редкоземельные металлы.

Приведенная структура предельно минимизирована. Практическая реализация системы позволит уточнить ее структуру.

При разработке и аттестации ГСО в ОАО "УИМ", в соответствии с предложенной схемой структуры, в дальнейшем будут учитываться задачи металлургии, сфера основной деятельности института, область его аккредитации, как испытательного центра, сложившаяся специализация как органа ГССО¹.

Проект структуры подсистемы ГСО меди для определения кислорода

Как показала практика работы, одной из первоочередных задач является создание ГСО для определения кислорода в меди.

Медь относится к числу широко применяемых в промышленности металлов. Более 50 % производимой меди с содержанием примесей $\leq 0,1$ % используется в электротехнике [6], при этом качество ее в экономическом аспекте имеет чрезвычайную важность. Остальная часть меди используется в промышленности в виде металла и сплавов, качество которых также зависит от присутствующих примесей. Среди газообразующих примесей (кислород, водород, азот) наиболее существенное влияние на качество меди оказывает кислород [6, 7, 8, и др.].

Нормы содержания кислорода в меди установлены в стандартах России и СНГ (ГОСТ 859-2001), США (ASTM B152, B133, B359 и др.); Германии (Дин 1787 и др.), Японии (Н 3100, Н 3300) и других странах [9]. В зарубежных стандартах наибольшее внимание уделяется содержанию кислорода $< 0,001$ мас. % ("бескислородная" медь). Регламентируется также содержание кислорода в некоторых медно-никелевых сплавах, в черновой меди.

Следующий важный для построения структуры подсистемы и разработки СО фактор – наличие адекватных реальной практике нормативов точности анализа.

В России действует ГОСТ 13938.13 Медь. Методы определения кислорода, который содержит требования к точности анализа в виде эмпирических формул для диапазона 0,0003 – 0,05 %. При этом нижний интервал содержаний 0,0003 – 0,003 мас. % не детализирован, а именно этот интервал включает (и даже превышает) допускаемое содержание кислорода в "бескислородной меди"; требования к точности анализа при содержании меди $< 0,0003$ % отсутствуют. Таким обра-

¹ГССО – организационная структура при ФГУП "УНИИМ", аналогичная ранее принятому статусу "базовая организация по СО".

зом, для аттестации ГСО меди необходима надежная оценка точности анализа при малых концентрациях.

Как указывалось [2], требуемый достаточно широкий интервал содержаний кислорода в меди может быть обеспечен 4-5 типами ГСО.

Наибольшие затруднения могут возникнуть при реализации СО в интервале 0,0001 - 0,0003 мас. % ввиду близости его к чувствительности метода анализа, однако подобный ГСО наиболее необходим.

Следует отметить еще одно немаловажное обстоятельство. В последние годы, благодаря появлению совершенных спектральных приборов, новое развитие получили спектрально-эмиссионные методы определения газов, позволяющие анализировать металл (сталь, медь) на все примеси, в т.ч. и газообразующие, одновременно [10]. Это приводит к потребности дополнения подсистемы комплектом СО меди с аттестованным содержанием кислорода в указанных выше диапазонах, но имеющих специальную форму (диск диаметром около 40 мм.), в отличие от стержневых СО (диаметром 4 - 8 мм.) для широко распространенного (и оптимального) метода восстановительного плавления в среде инертного газа. Однако это – задача организаций, специализирующихся на аттестации СО для спектрального анализа. СО такой формы будут приемлемы для ядерных методов анализа.

Экспериментальная реализация подсистемы ГСО для определения кислорода в меди

Для создания первого ГСО 7973-2001 [2] был выбран наиболее простой по методическим условиям диапазон содержаний 0,01 - 0,03 %, аттестованное значение $0,0268 \pm 0,0024$ (указана расширенная неопределенность для уровня достоверности 0,95 [11]).

Процедура и порядок аттестации подробно описаны в [2]. Здесь же упоминаются лишь важные для дальнейших работ выводы. По данным межлабораторного анализа установлено, что прецизионность анализа в условиях повторяемости и воспроизводимости может быть значимо лучше, чем регламентированная ГОСТ 13938.13.

Экспериментально оценены различные варианты аттестации ГСО (межлабораторный анализ, дифференциальная аттестация, анализ в одной достаточно квалифицированной лаборатории); показано, что все варианты практически равноценны. Это заключение верно лишь для данного конкретного случая в связи с особеннос-

тями градуировки газоанализаторов и не претендует на общность.

Следующий материал для аттестации ГСО представляет собой “бескислородную” медь и является наиболее важным и сложным из всех запланированных типов (шифр МГ - 2).

Оценена однородность материала (по отношению к фактической прецизионности повторяемости анализа), выполнен межлабораторный анализ материала. Полученные результаты имели пределы варьирования в диапазоне 0,001 - 0,00006 мас. %, что не позволило установить аттестованное значение ГСО. Доминирующими факторами, влияющими на результат анализа, являются качество подготовки поверхности пробы и способ градуировки прибора. Проводится повторный цикл межлабораторных анализов с применением улучшенной процедуры химической обработки поверхности. Предварительно оценка содержания кислорода в материале ГСО МГ-2 составляет менее $2 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Подсистема СО для определения газов в сталях и сплавах. Опыт применения, задачи

Действующие в настоящее время в России (и СНГ) ГСО сталей и сплавов для определения газов представляют собой, безусловно, подсистему [3], хотя ее создание выполнялось, начиная с 1969 г., не всегда на основе рационального планирования структуры.

Подробная характеристика СО, разработанных в ОАО “УИМ”, приведена в табл.2.

С учетом факторов, влияющих на условия анализа сталей и сплавов на основе железа [5], подсистема СО для контроля точности анализа должна включать:

- нелегированные стали, не раскисленные алюминием, кремнием и др. (кипящие, полуспокойные);
- стали низко и среднелегированные;
- стали высоколегированные, содержащие хром > 5 %;
- стали, содержащие тугоплавкие металлы (анализируются реже, чем другие стали).

Как следует из табл.2, почти для всех указанных типов сталей ГСО имеются (кроме сталей с тугоплавкими металлами). Необходимые интервалы определяемых содержаний (см.табл.1) обеспечиваются.

С учетом наиболее удобной для анализа (готовой) формы пробы в подсистему включены ГСО в виде цилиндров и шариков. Подсистема органично дополняется ГСО ЗАО “ИСО” для спектрального анализа (табл. 1).

Таблица 2

Стандартные образцы для определения газов в сталях и сплавах.

Шифр, номер типа СО	Марка металла	Форма СО	Аттестованное значение СО, массовая доля %		
			кислород	азот	водород
СГ-1; ГСО 82-71	Ст. 45	Пруток Ø 9,5 мм	0,0030	0,0050	-
СГ-2; ГСО 416-78	Ст. 04Х19Н9	Пруток Ø 9,5 мм	0,0139	0,0345	-
СГ-3; ГСО 577-74	Ст. 3КП	Пруток Ø 7,5 мм	0,0138	0,0048	-
СГ-4; ГСО 790-75	Ст. ШХ – 15	Пруток Ø 7,5 мм	0,0033	0,0091	-
СГ-5; ГСО 1294-78	Спл.50Н	Пруток Ø 7,5 мм	0,0049	0,0056	-
СГ-6; ГСО 1558-79	Ст. СК - 50	Пруток Ø 7,5 мм	0,0053	0,0032	-
СГ-7; ГСО 1294-80П	Стпл.50Н	Пруток Ø 7,5 мм	0,0046	-	-
СГ-8; ГСО 2232-82	Ст. 03ВИ	Пруток Ø 7,5 мм	0,0014	0,0060	-
СГ-9; ГСО 2813-83	Ст. 95Х18Ш	Шарики m=0,5 г	0,0031	0,051	-
СГ-10 ГСО 3076-84	Ст. Х18Н9	Порошок	0,050	0,077	-
СГ-11 ГСО 3582-86	Ст. 1411	Пруток Ø 6,5 мм	0,0038	0,0047	-
	(электротехн.)				
СГ-12 ГСО 3137-85	Чугун П2	Порошок	-	0,0036	-
СГ-13 ГСО 4479-89	Ст. 10 КП	Цилиндр m=0,4г	0,0104	0,0052	-
СГ-13* ГСО 4479-89	Ст. 10КП	Цилиндр m=0,4г	-	0,0052	-
СГ-14 ГСО 5486-90	Ст. Х18Н9Т	Порошок	0,172	0,024	-
СГ-15 ГСО 6508-92	Ст. 10КП	Цилиндр m=0,4г	0,0240	0,0033	-
СГ-15* ГСО 6523-92	Ст. 10КП	Цилиндр m=0,4г	-	0,0033	-
СГ-16 ГСО 7086-93	Ст. 12Х18Н10Т	Цилиндр m=1,1г	-	-	0,00032
СОП УИМ 10468-92*	Ст. 4С	Пруток Ø 9,5 мм	-	-	0,00020
СОП УИМ 7826-87*	Ст. 04Х19Н9	Пруток Ø 9,5 мм	-	-	0,00034
СГ-17; ГСО 7400-97	Ст. Св - 8	Пруток Ø 4,0 мм	0,0287	0,0041	-

Особое место в подсистеме должны занимать ГСО для градуировки и поверки приборов. Главные требования в данном случае – высокая точность аттестации, микрооднородность и необходимый диапазон содержаний газов. Эта задача решается действующей подсистемой недостаточно хорошо. Наибольшей микрооднородностью отличаются ГСО кипящих сталей и порошкообразные ГСО. Однако первые не обеспечивают определение малых содержаний, вторые требуют более сложной процедуры анализа. Очевидно, создание градуировочных и поверочных ГСО высокого качества (т.е. образцов высшей точности [3,4]) является одной из важнейших задач при развитии подсистемы.

Аттестация СО выполнялась по результатам межлабораторного эксперимента с участием 15 – 25 ведущих институтов и предприятий черной и цветной металлургии, машиностроения, других отраслей промышленности. Применяли методы восстановительного плавления в вакууме и инертном газе, в отдельных случаях (при определении кислорода) – метод нейтронной активации. Применение в межлабораторном анали-

зе метода восстановительного плавления для аттестации содержания азота особенно важно. Специальными исследованиями показано, что наличие на поверхности металла адсорбированного в процессе его измельчения молекулярного азота, не обнаруживаемого при химическом анализе, может приводить к существенным систематическим погрешностям результатов восстановительного плавления, определяющего полный азот, если СО аттестованы только химическими методами [12].

Выбор формы СО важен для их правильного применения. СО в виде прутков имеют преимущества перед прочими по стабильности аттестованных значений без специальных требований к способу их хранения в течение весьма длительных (десятилетия) сроков (табл. 3). СО в виде готовых к анализу проб (шарики, цилиндры) безусловно удобнее в работе, однако, их стабильность гарантируется лишь при соблюдении требований к хранению, оговоренных в свидетельствах, в течение ограниченного срока. Это в еще большей степени относится к СО в виде порошков [13].

Таблица 3

Результаты проверки качества и стабильности СО на предприятиях

Тип ГСО	Период времени, г.г.	Кислород		Азот	
		аттестованное значение	ср. результат	аттестованное значение	ср. результат
СГ – 1	1973 - 1975	0,0030	0,0030	0,0050	0,0050
	1976 - 1979	$\pm 0,0003$	0,0030	$\pm 0,0002$	0,0050
	1980 - 1988		0,0030		0,0050
	1989 - 1993		0,0030		0,0050
СГ – 2	1974 - 1978	0,0139	0,0139	0,0345	0,0345
	1979 - 1982	$\pm 0,008$	0,0139	$\pm 0,014$	0,0349
	1983 - 1987		0,0139		0,0345
	1988 - 1992		0,0139		0,0340
СГ – 3	1976 - 1979	0,0138	0,0136	0,0048	0,0049
	1980 - 1984	$\pm 0,0005$	0,0138	$\pm 0,0004$	0,0047
	1985 - 1989		0,0137		0,0048
СГ – 4	1977 - 1980	0,0038	0,0032	0,0091	0,0094
	1981 - 1985	$\pm 0,0002$	0,0032	$\pm 0,0003$	0,0091
	1986 - 1990		0,0032		0,0091
СГ – 5	1978 - 1980	0,0049	0,0049	0,0056	0,0056
	1981 - 1982	$\pm 0,0003$	0,0049	$\pm 0,0002$	0,0058
	1983 - 1991		0,0049		
СГ – 6	1980 - 1984	0,0053	0,0053	0,0032	0,0031
		$\pm 0,0004$		$\pm 0,0004$	
СГ – 8	1982 - 1986	0,0014	0,0015	0,0060	0,0059
	1987 - 1991	$\pm 0,002$	0,0014	$\pm 0,0002$	0,0059
СГ – 9	1984 - 1988	0,0031	0,0031	0,0510	0,0510
	1989 - 1993	$\pm 0,0002$	0,031	$\pm 0,0025$	0,0500
СГ – 10	1985 - 1989	0,050	0,050	0,077	0,077
	1990 - 1994	$\pm 0,002$	0,051	$\pm 0,002$	0,076
СГ – 11	1991 - 1995	0,0038	0,0039	0,0047	0,0047
		$\pm 0,0004$		$\pm 0,0004$	
СГ – 12 (СОП 2662)	1984 - 1988	0,087	0,087	0,0036	0,0036
	1989 - 1993	$\pm 0,003$	0,088	$\pm 0,0005$	0,0036
СГ – 13	1989 - 1993	0,0104	0,0105	0,0052	0,0052
		$\pm 0,0008$		$\pm 0,0005$	
СГ – 14	1991 - 1995	0,172	0,171	0,024	0,024
		$\pm 0,006$		$\pm 0,001$	

Продолжение таблицы 3

Тип ГСО	Период времени, г.г.	Водород	
		аттестованное значение	ср. результат
СОП 10468-92	1993 - 1997	0,00020	0,00021
	1998 - 2002	$\pm 0,00002$	0,00020
СОП 7826-87	1989 - 1992	0,00034	0,000033
	1994 - 1998	$\pm 0,00005$	0,00034

С использованием представительного архива экспериментальных данных по аттестации ГСО

институтом разработаны нормы точности анализа и нормативы их контроля [14], включенные

в ГОСТ 17745 "Стали и сплавы. Методы определения газов".

При продлении срока действия всех СО (каждые 5 - 10 лет) проводилась проверка аттестованных характеристик по результатам анализа на авторитетных металлургических предприятиях (ММК, НТМК, ЗМЗ, "Красный октябрь", КМК, Ижорские заводы, ЦНИИЧЕРМЕТ и др.). Результаты представлены в табл.3.

Данные подтверждают удовлетворительное качество и стабильность СО.

Для порошковых проб, цилиндров и шариков

оценку стабильности проводили дополнительно, сравнивая материал, хранившийся в герметических и лабораторных условиях [13]. Различия на сегодняшний день не установлены. По данным табл. 3 в настоящее время для экземпляров ГСО в виде прутка устанавливаются длительные (десятилетия) сроки годности.

Стандартные образцы для определения газов являются расходными материалами (масса навески 0,5 – 1,0 г.), поэтому аттестованные СО существенно израсходованы к настоящему времени (табл.4).

Таблица 4

Расход СО подсистемы черных металлов

Тип СО	Приготовленное кол-во экзеп- ляров, шт.	Остаток		Тип СО	Приготовленное кол-во экзеп- ляров, шт.	Остаток	
		Кол-во экзеп- ляров, шт.	Доля, % отн.			Кол-во экзеп- ляров, шт.	Доля, % отн.
СГ – 1	3150	167	5	СГ – 12	405	203	50
СГ – 2	2500	Нет	0	СГ – 13	142	Нет	0
СГ – 3	6250	3390	54	СГ – 13*	657	561	85 ¹
СГ – 4	2400	808	34	СГ – 14	750	535	71
СГ – 5	745	93	12	СГ – 15	514	255	50
СГ – 6	700	Нет	0	СГ – 15*	1028	1015	98 ¹
СГ – 7	745	Нет	0	СГ – 16	530	80	15
СГ – 8	1120	33	3	СГ – 17	520	484	93
СГ – 9	1357	246	18	СОП	416	100	24
СГ – 10	2000	1484	74	10468			
СГ – 11	1280	849	66	СОП	1000	200	20
				7826			

¹Данные образцы пользуются меньшим спросом, т.к. аттестовано только содержание азота (табл. 2).

Таким образом, ГСО СГ – 1, СГ – 2, СГ – 5, СГ – 6, СГ – 8, СГ – 9, СГ – 13, СГ – 16, СОПы израсходованы полностью или практически полностью (имеющегося запаса хватит не более чем на 1 год). Эти типы ГСО оказались наиболее востребованными по аттестованным характеристикам и по форме образца, удобной для анализа (цилиндры, шарики). Особенно остра потребность в ГСО для опре-

деления водорода и малых содержаний кислорода 0,001 – 0,002 мас. % с учетом повышенных современных требований к качеству сталей (рельсовые, шарикоподшипниковые). Это определяет направление первоочередных работ по аттестации ГСО черных металлов и стабилизации структуры действующей подсистемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственные стандартные образцы. Каталог – 2000. Екатеринбург: УНИИМ. 123с.
2. Шубина С.Б. Разработка и аттестация государственного стандартного образца для определения кислорода в меди / С.Б.Шубина, М.Е.Трофимова, Т.А.Крылова, А.А.Бальчугов. // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, №3.С.194-201.
3. Плинер Ю.Л. Стандартные образцы металлургических материалов / Ю.Л.Плинер, В.В.Степин, В.И.Устинова. М.: Металлургия, 1976. 295с.
4. Плинер Ю.Л. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции / Ю.Л.Плинер, И.М.Кузьмин. М.: Металлургия, 1989. 216с.
5. Вассерман А.М. Определение газов в металлах / А.М.Вассерман, Л.Л.Кунин, Ю.Н.Суровой. М.: Наука, 1976. 344с.
6. Вольхин А.И. / Анодная и катодная медь / А.И.Вольхин, Е.И.Елисеев, В.П.Жуков, Б.Н.Смирнов. Челябинск, 2001. 220с.

7. Фромм Е. Газы и углерод в металлах / Е.Фромм, Е.Гебхардт. М.: Metallurgia, 1980. 711с.
8. Пресняков А.А. Бескислородная медь. / А.А.Пресняков, И.А.Гнездилов, В.Н.Ратенберг, Ю.П.Чернышева. Алма-Ата: Наука, 1985. 136с.
9. Тихонов Б.С. Тяжелые цветные металлы и сплавы, в 3 т. М.: ФГУП "ЦНИИЭИЦВЕТМЕТ", 2000. Т.1. 453с.
10. Шубина С.Б. Спектроскопические методы определения газов (кислорода, водорода, азота) в металлах. XIV Уральская конференция по спектроскопии. Тезисы докладов. Заречный, 1999. С.41.
11. Руководство Еврахим / СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Перевод ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Санкт – Петербург, 2002.
12. Шубина С.Б Точность определения азота в измельченных материалах методами восстановительного плавления / С.Б.Шубина, В.С.Рыбаков, Л.Г.Сафонова, Э.А.Смирнова // Точность аналитического контроля. Сб. научных трудов. М.: Metallurgia, 1988.С.27-32.
13. Грабеклис С.И. Исследование и аттестация государственного стандартного образца Сг-10 для определения кислорода и азота в сталях / С.И.Грабеклис, Э.А.Смирнова, М.Е.Трофимова, С.Б.Шубина // Аттестация и применение стандартных образцов. Сб. научных трудов. М.: Metallurgia, 1987. С.36-38.
14. Шубина С.Б. Точность определения кислорода и азота в сталях методами восстановительного плавления / С.Б.Шубина, В.В.Подкидышев, М.Е.Трофимова // Заводская лаборатория, 1991. №12. С.16-19.

* * * * *

ELABORATION OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS SYSTEM FOR GAS-CONTENT DETERMINATION OF METALS.

A.A.Balchugov, S.B.Shubina, M.E.Trofimova, T.A.Krylova

Scheme of general structure of certified reference materials system (including subsystems) according to physicochemical properties of objects to be analyzed is presented. Primary tasks are determined. CRMs of copper for oxygen determination have been certified, materials for CRMs of oxygen-free copper have been researched and analyzed. Necessary for replenishment and development of present subsystem of steel and ferrous alloys is revealed.
